

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Tetsuro KAWAHARA et al.

Appln. No.: 09/630,777

Filed: August 02, 2000

For: ARTICLE HAVING PHOTOCATALYTIC ACTIVITY



Group Art Unit: 2812

Examiner:

#3  
12-15-00  
Payton

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

RECEIVED  
OCT 17 2000  
TECHNOLOGY CENTER 2800

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

*John Callahan* Reg. No. 32,607  
for Mark Boland  
Registration No. 32,197

Enclosures: Japan Hei. 11-222548

Date: October 16, 2000

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 1999年 8月 5日

出 願 番 号  
Application Number: 平成11年特許願第222548号

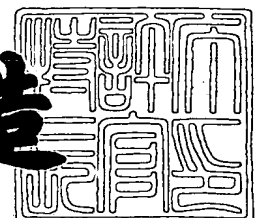
出 願 人  
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

RECEIVED  
OCT 17 2000  
TECHNOLOGY CENTER 2800

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066143

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 99P241  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 B01J 21/06  
 C03C 17/23

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 河原 哲郎

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 堂下 和宏

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 猪又 宏之

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 荻野 悦男

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 森 健次

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 1 1 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 木島 義文

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県奈良市千代ヶ丘2丁目6-89

【氏名】 多田 弘明

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代表者】 出原 洋三

【代理人】

【識別番号】 100069084

【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光触媒活性を有する物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体表面に下地層としての第 1 の n 型半導体膜と前記下地層の上に n 型半導体である光触媒膜が積層された光触媒活性を有する物品であって、前記下地層としての第 1 の n 型半導体膜のエネルギーバンドギャップが前記光触媒膜のエネルギーバンドギャップよりも大きいことを特徴とする光触媒活性を有する物品。

【請求項 2】

前記光触媒膜が酸化チタンの酸化物半導体膜である請求項 1 に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項 3】

前記下地層としての第 1 の n 型半導体膜が、酸化ニオブ、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化亜鉛および酸化ジルコニウムからなる金属酸化物群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物半導体膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項 4】

前記下地層の厚みが 5 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項 5】

前記光触媒膜の厚みが 30 nm ～ 2000 nm であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項 6】

前記基体が透明なガラス板である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項 7】

前記ガラス板と前記下地層の間に、前記ガラス中に含有するアルカリ成分が光触媒膜中に拡散するのを防止するためのアルカリ拡散防止膜が設けられたことを特徴とする請求項 6 に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項 8】

前記光触媒膜の表面に、親水性の膜が設けられたことを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒膜を被覆した基体に関する。とりわけ、防汚性、防曇性、易洗滌等の機能を有する基体に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化チタンの光触媒機能を有する薄膜を用いて、有害物質を分解する環境浄化技術や、有機物汚れを分解するとともに表面を親水性にすることで防汚性を得る技術を種々の物品に応用することが試みられている。この場合、実用的な機能を有するためには、酸化チタン膜の光触媒活性を大きくすることがきわめて重要である。

【0003】

光触媒活性を大きくするために、種々の方法が試みられている。たとえば酸化チタン膜をアナターゼの結晶性のよい膜にする、酸化チタン膜の表面積を大きくするためにポーラスな膜あるいは粒子状にする、触媒活性の増感度を紫外光のみならず可視光線に対しても大きくするなどが考えられている。

【0004】

光触媒活性を大きくするためには、酸化チタン膜中で光照射により励起された電子と正孔の電荷分離を促進し、再結合の機会を少なくすることが試みられている。この酸化チタン膜中での電荷分離の促進のために、酸化チタンに白金、ロジウム、パラジウムを添加することが特開昭 63-100042 号公報に開示されている。

【0005】

また酸化チタン膜に他の元素を添加して、原子価制御と光吸着・光離脱作用を大きくし、これにより光触媒機能を高くする試みがなされている。特開平 10-

6 6 6 8 7 9 号公報には、酸化チタン膜にニッケル、銅、錫などを添加して光触媒機能を高くしようとするのが、特願平 1 0 - 2 7 9 0 5 8 号には、マグネシウム、バナジウム、クロム、マンガン、モリブデンなどの金属を添加して、光触媒機能を高くすることが記載されている。

【0 0 0 6】

また、光触媒膜を 2 層以上の積層体として、光触媒活性と入射光との関係に影響を及ぼす光触媒膜のエネルギーバンドギャップ（以下バンドギャップという）を入射光側から大きい順になるように積層したものが、たとえば特開昭 6 0 - 1 1 8 2 3 9 号公報や特開昭 6 2 - 6 8 5 4 7 号公報に開示されている。さらに、特開平 1 1 - 1 0 0 0 6 号公報には、基体と光触媒膜の間に酸化錫の導電性の中間層を設けた積層構成の光触媒膜が開示されている。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術において、一様な酸化チタンの膜に貴金属などの金属を含有させたものは、マトリックスである酸化チタンの膜と金属との界面で電荷の分離（電子と正孔の対の発生）が生じるが、その膜内の構造をミクロに考えると、膜の表面に電荷の対が到達し光触媒作用を有効に呈するようになる前に、再結合する確率が高く、酸化チタンの膜表面での電子－正孔の再結合も抑制されない。したがって、光触媒活性はそれほど大きくならないという課題があった。

【0 0 0 8】

また、上記従来技術において、半導体薄膜を入射光側からバンドギャップの大きい順に積層配置するものは、より広い波長の入射光により電荷分離を生じさせより多くの電子－正孔対を発生させる利点を有するが、電子－正孔対の光触媒膜中での再結合を抑制することは困難で、必ずしも光触媒活性を効果的に大きくできないという課題がある。

【0 0 0 9】

さらに、上記の従来技術において、基体と光触媒膜の間に酸化錫の導電性の中間層を設けた積層構成の光触媒膜は、光触媒膜内の電荷密度を低く保ち、強い光

が照射されたときに光触媒膜中の電荷密度が大きくなって、触媒膜表面のエネルギーバンド内での再結合の確率が大きくなることを抑制でき、光触媒活性を改善することが記載されているが、ある程度の導電性を得るためには、添加量を増やしたり、膜の厚みを厚くする必要があり、コストがかかるという課題があった。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、基体表面に下地層としての第1のn型半導体膜と前記下地層の上にn型半導体である光触媒膜が積層された光触媒活性を有する物品であって、前記下地層としての第1のn型半導体膜のエネルギーバンドギャップが前記光触媒膜のエネルギーバンドギャップよりも大きいことを特徴とする光触媒活性を有する物品である。

#### 【0011】

光触媒膜に紫外線が照射されると、膜中で電子-正孔対が生成する。この電子-正孔対のうち膜の表面に存在または移動したものが光触媒活性に寄与するが、膜の内部で再結合してしまうと光触媒活性には寄与しない。本発明においては、光触媒膜はn型半導性を有しているために、膜の表面近傍ではエネルギー準位のバンド構造が曲がっており、そのため表面に正孔が優先的に送られる。

#### 【0012】

触媒活性を大きくするために光触媒膜の厚みを厚くすると、膜内部での電子と正孔が再結合する機会が増加し、膜表面近傍でのバンドの曲がりの効果が相対的に小さくなる。このような理由から、膜の厚みを際限なく厚くしても光触媒活性を効果的に大きくすることは困難である。

#### 【0013】

本発明では、光触媒膜をn型の半導体膜とし、光触媒膜のバンドギャップよりも大きいバンドギャップを有するn型の半導体膜の下地層と接合させている。本発明の積層構造体では、二つの膜のフェルミ準位が合うようにバンド構造が曲がる。さらに、光触媒膜と下地層のn型半導体膜のフェルミ準位は伝導帯のすぐ下に位置し、下地層のバンドギャップが光触媒膜のそれよりも大きいので、その価電子帯の上端は光触媒膜の価電子帯の上端よりも低い位置にある。このため本発



明の光触媒膜内で生成した正孔は、下地膜から遠ざかるようにすなわち、その膜の表面に向かって移動するようになる。

## 【0014】

本発明の光触媒膜では、膜の表面に正孔が優先的に移動するので、膜の内部で電子と再結合して光触媒機能に寄与することなく消滅してしまう正孔の割合を上記の理由により低下することができ、光触媒機能を膜の厚みに対して効果的に向上させることができる。

## 【0015】

本発明の光触媒機能は主として表面近傍の正孔の存在に基づくので、酸化反応に対する活性が高い。たとえば、ホルムアルデヒドの分解、悪臭の原因となる揮発性有機物質（VOC）の分解、ガラス表面の親水性を損なう有機物汚れの分解など、実用的に有用な効果が大きくなるように改善されている。

## 【0016】

本発明においては、光触媒膜を酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）の酸化物半導体膜（バンドギャップ：ルチル構造では3.0 eV、アナターゼ構造では3.2 eV）または酸化チタンを主成分とする酸化物半導体膜で構成するのが、大きな光触媒活性の膜とする上で好ましい。酸化チタン膜以外の膜としては、たとえばチタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ 、バンドギャップ：3.2 eV）の膜が好ましい光触媒膜として例示できる。

## 【0017】

光触媒膜は、酸化チタン膜の代わりに、酸化チタンの微粒子をたとえば二酸化珪素の膜のなかに分散させたものであってもよい。

## 【0018】

本発明に用いられる下地層は、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ：3.4 eV）、酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ：3.5 eV）および酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：>5 eV）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ：3.3 eV）および酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ：5.0 eV）からなる金属酸化物群から選ばれた少なくとも1種の酸化物半導体膜で構成するのが好ましい。

## 【0019】

下地層の厚みは5 nm以上とするのが好ましい。厚みが5 nm未満であると、トンネル効果により光触媒膜との接合効果が十分に発揮できず、光触媒膜の表面への正孔の供給が多く確保されなくなるからである。

#### 【0020】

光触媒膜の厚みは、30 nm以上とするのが好ましく、さらに50 nm以上とするのがさらに好ましい。厚みが30 nm未満であると光の吸収が十分に行われないからである。一方厚みの上限は、2000 nm以下とするのが好ましい。厚みが2000 nmを超えると、下地層との接合の効果が相対的に小さくなり、下地層を設けた効果が十分に発揮できなくなるからである。このような観点から光触媒膜の厚みは1000 nm以下とするのが好ましい。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を実施例および比較例に基づいて詳述する。図1は本発明の光触媒活性を有する物品の一実施例の断面図である。光触媒活性を有する物品1は、基体であるガラス板2の表面にアルカリ溶出防止膜である二酸化珪素膜3、下地層であるn型半導体膜4、光触媒膜5、親水性の膜である二酸化珪素膜6が積層されている。このうち、下地層4および光触媒膜5は必須の膜であり、アルカリ溶出防止膜3および親水性の膜6は、適時設けられる膜である。

#### 【0022】

図2は、本発明の下地層（金属酸化物 $\text{MO}_x$ で表示）と酸化チタンの光触媒膜（ $\text{TiO}_2$ ）の積層構造が有するエネルギーバンド構造を説明する図である。図3は従来技術の酸化チタン単層の光触媒膜を基体の表面に被覆したときの光触媒膜の表面近傍のエネルギーバンド構造を説明する図である。

#### 【0023】

図2において、下地層であるn型半導体と酸化チタンの光触媒膜との界面で、価電子帯のエネルギー準位が図に示すように変化し、かつ光触媒膜の表面でエネルギー準位が大きくなるように曲がっている。一方下地層をn型半導体膜で構成し、光触媒膜と接合したので、膜の内部での伝導帯の下端はフェルミ準位よりわずかに高いエネルギーであって、光触媒膜の表面近傍で光触媒膜の表面に向かっ

てエネルギーが大きくなるようにエネルギー準位が曲がっている。

【0024】

本発明の物品は、下地層と光触媒膜の界面及び光触媒膜表面において、上記のエネルギー準位の曲がりをもつので価電子帯のエネルギー準位にある正孔 $h^+$ は光触媒膜表面に移動しやすく、一方伝導帯のエネルギー準位にある電子 $e^-$ は光触媒膜の内部に向かって移動し易いという膜の深さ方向での特徴を有する。

【0025】

このため、図2に示すように電荷分離により生じた正孔は光触媒膜の表面に移動し易く、図3に示す単層の光触媒膜が被覆された場合に比べて、膜内部で電子と正孔が再結合して電荷が消滅し光触媒活性に寄与しなくなることが防止される。

【0026】

本発明において用いられる基体は特に限定されない。光学的には透明体、不透明体、材料的には金属、セラミックス、ガラス、プラスチックなどが用いられる。

基体を透明なシリケートガラス板、たとえばフロート製法で製造されたガラス板とすることにより、汚れ防止効果のある窓ガラスとすることができる。

【0027】

シリケートガラス中には、通常溶融性を確保し、板状に成形するためなどの理由により、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ成分が含まれる場合が多い。ガラス板中にアルカリ成分が含まれる場合、ガラス板と下地層との間にアルカリ拡散防止膜を介在させて、アルカリ成分が光触媒膜内に拡散侵入するのを防止するのが好ましい。このようなアルカリ拡散防止膜として二酸化珪素膜、窒化珪素膜、珪素の酸窒化膜等が例示できる。その他の金属酸化物の膜も用いることができる。

【0028】

本発明の下地層として好ましい上記の酸化ニオブ、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化亜鉛および酸化ジルコニウムからなる金属酸化物膜は、それ自体でアルカリ溶出防止性能を有する。

【0029】

アルカリ溶出防止膜を被覆することにより、光触媒膜を形成するに際して受ける基体の加熱により、アルカリ成分が光触媒膜に拡散してその結晶性を損なったり、膜の電子構造を乱すことを防止し、それにより光触媒活性が低下するのを一層防止することができる。

#### 【0030】

本発明においては、光触媒膜の表面に親水性の膜を形成することができる。親水性の膜を被覆することにより、表面を一層親水性にすることができる。親水性の膜の厚みは、光触媒活性を低下させない厚みにするのがよく、そのような観点から20nm以下、好ましくは10nm以下、さらに好ましくは5nm以下とするのがよい。親水性の膜は、光触媒膜全体を覆うように被覆されていてもよく、その一部を覆うように被覆されていてもよい。親水性の膜は親水性があれば特に限定されないが、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムなどの膜が好ましいものとして例示できる。

#### 【0031】

また、光触媒活性および親水性を高めるために下地層、光触媒膜、親水性の膜のいずれかが凹凸を有する表面となるように形成して物品に表面を凹凸を設けてもよい。

#### 【0032】

実施例1～実施例5について下地層および光触媒膜の被覆はマグネトロンスパッタリング法により行った。被覆の条件で共通するものを下記に記す。また得られた光触媒膜を評価した方法を下記に記す。

##### (被覆条件)

- ・ガラス板：ソーダライムシリケートのガラス板（15cm×15cm、厚み2mm）
- ・ガラス板の被覆時の温度：350℃
- ・ターゲット：大きさが25cm×38cm×6mmの金属ターゲット。  
（酸化ニオブの下地膜を被覆する場合は、ニオブ金属をターゲットとした。）
- ・投入電力：直流電源から3KW
- ・スパッタリングガス雰囲気：酸素ガスを導入して0.4Paに維持する反応性

## スパッタリング

### 【0033】

#### (評価方法)

##### ・トリオレイン分解活性

膜の表面にトリオレインを2.5 g 塗布（塗布面積  $25 \text{ cm}^2$ ）した後、塗布面に  $3 \text{ mW/cm}^2$  の強度のブラックライト（紫外線）を40時間照射した。膜表面に塗布したトリオレインのうち分解せずに膜表面に残留している量を計測し、残留率（重量%）を求めた。

・接触角：膜面に  $3 \text{ mW/cm}^2$  の強度のブラックライト（紫外線）を1時間照射した後、直ちに水滴接触角計で純水の接触角を測定した。

・汚れ防止性能：屋外暴露2ヶ月における汚れの状態を相対評価を行った。

◎：同時に暴露したガラス（光触媒膜を被覆しない）よりも明らかに汚れ方が少ない。

○：同時に暴露したガラス（光触媒膜を被覆しない）よりも、南向き等の設置方向によっては汚れ方が少ない。

×：同時に暴露したガラス（光触媒膜を被覆しない）とほぼ同じ程度でその差が認められない。

### 【0034】

#### 実施例1

ソーダライムシリケートガラス板をよく洗浄し、ガラス板を  $350^\circ\text{C}$  に加熱して、その一方の表面に酸化ニオブの下地層を  $50 \text{ nm}$  の厚みで被覆した。被覆は反応性スパッタリング法により行い、ニオブ金属をターゲットとし、酸素ガスを  $50 \text{ sccm}$  成膜室に導入しながら行った。その下地層の表面に、酸化チタンの光触媒膜を  $250 \text{ nm}$  の厚みで被覆した。酸化チタン膜の被覆は、チタン金属をターゲットしてアルゴンと酸素ガスの混合ガスを  $50 \text{ sccm}$  導入する反応性スパッタリング法により行った。光触媒膜が被覆された本発明の物品のサンプル1について各種性能を評価した結果を表1に示す。表1のいずれのサンプルについても、X線回折でアナターゼ結晶ピークが認められ、その結晶性に差は認められなかった。また、下地層の材料を変えて得たサンプル2～サンプル5の評価結果

を表 1 に示す。

【0035】

【表 1】

サンプル番号	積層構造		酸化チタン	トリオレイン	水の接	汚れ防
	止					
	下地層	光触媒膜	分解活性	触角	性能	
	成分	厚み (nm)	厚み (nm)	(残留率%)	(度)	
-----						
(実施例)						
サンプル 1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	250	0	9	◎
サンプル 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	250	0	10	◎
サンプル 3	SnO <sub>2</sub>	50	250	58	18	○
サンプル 4	ZrO <sub>2</sub>	50	250	54	18	○
サンプル 5	ZnO	50	250	35	14	◎
(比較例)						
比較サンプル 1	なし		250	74	25	×
=====						

【0036】

#### 比較例 1

実施例 1 とは下地層を設けなかったこと以外は同じようにして、酸化チタンの光触媒膜をガラス板に被覆した比較サンプル 1 を作製し、膜の試験結果を表 1 に示した。

【0037】

表 1 から、下地層を設けることによりトリオレイン分解活性を示す残留率が小さくなり、光触媒活性が大きくなることがわかる。これにより、膜表面の親水性が増し、汚れ防止性能が付与されたと言える。サンプル 1 ～サンプル 5 の結果から、下地層として酸化ニオブ、酸化アルミニウム、酸化亜鉛を用いると、光触媒膜の光触媒活性がより大きくなり、これにより汚れ防止性がより優れたものにな

ることが明らかである。このような性能の付与の観点から、なかでも酸化ニオブおよび酸化アルミニウムが最も好ましいことがわかった。

## 【0038】

## 実施例 2

下地層に酸化ニオブ膜を用い、その膜の厚みを変えた以外は、実施例 1 と同じようにしてサンプル 6 ～ サンプル 8 を作製し、下地層の厚みが触媒活性に与える影響を調べた。膜の評価結果を表 2 に示す。

## 【0039】

【表 2】

サンプル番号	積層構造		酸化チタン	トリオレイン	水の接	汚れ防止
	下地層		光触媒膜	分解活性	触角	性能
	成分	厚み (nm)	厚み (nm)	(残留率%)	(度)	
(実施例)						
サンプル 6	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	20	250	0	10	◎
サンプル 7	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	10	250	0	9	◎
サンプル 8	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	5	250	0	9	◎
(比較例)						
比較サンプル 2	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1	250	77	25	×

## 【0040】

## 比較例 2

下地層に酸化ニオブ膜を用い、その膜の厚みを変えた以外は、実施例 1 と同じようにして比較サンプル 2 を作製した。膜の評価結果を表 2 に示した。表 2 から下地層を 5 nm 以上の厚みとすることにより、トリオレイン残留率が小さくなり、汚れ防止性が得られることがわかった。またサンプル 1 の結果と合わせて 5 ～ 25 nm の範囲で、トリオレイン残留率に及ぼす膜の厚みの影響は認められず、5 nm の厚みでほぼ下地層の効果が十分に発揮されることがわかった。実用的に

は、厚みが 3 nm であってもよい。これに対し比較サンプル 2 で示すように、厚みが 1 nm 以下であれば、下地層による光触媒膜の活性向上効果は認められなかった。

【0 0 4 1】

実施例 3

下地層として 5 0 nm の酸化ニオブ膜、光触媒膜として 2 5 0 nm の酸化チタン膜の積層構成で、これらの被膜を被覆するときのガラス板の温度を変えた以外は、実施例 1 と同じようにしてサンプル 9 ～サンプル 1 2 を作製し、表 3 に示す評価結果を得た。

【0 0 4 2】

【表 3】

サンプル番号	光触媒膜被覆時のガラス温度 (℃)	トリオレイン 分解活性 (残留率%)	水の接 触角 (度)	汚れ防止 性能
(実施例)				
サンプル 9	3 0 0	0	1 0	◎
サンプル 10	2 5 0	4	1 1	◎
サンプル 11	1 5 0	1 2	1 2	○
サンプル 12	加熱なし	3 4	1 5	○

【0 0 4 3】

表 3 から、下地層を設けることによりガラス板を加熱しなくても、光触媒活性が得られることがわかる。このことは熱的に比較的弱い有機樹脂製の基体であっても、基体を劣化させることなくその表面に光触媒活性を付与することが可能であることを意味する。また、サンプル 9 ～サンプル 1 2 について強度の大小はあったが、アナターゼ結晶に基づく X 線回折ピークが認められた。

【0 0 4 4】



## 実施例 4

実施例 1 とは、光触媒膜の厚みを変えた以外は同じようにして、サンプル 13 ~ サンプル 16 を作製し、表 4 に示す評価結果を得た。

【0045】

## 比較例 3

実施例 1 とは、光触媒膜の厚みを変えた以外は同じようにして、比較サンプル 3 を作製し、表 4 に示す評価結果を得た。

【0046】

【表 4】

サンプル番号	積層構造		酸化チタン	トリオレイン	水の接	汚れ防
	止					
	下地層	光触媒膜	分解活性	触角	性能	
	成分	厚み (nm)	厚み (nm)	(残留率%)	(度)	
(実施例)						
サンプル 13	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	200	0	9	◎
サンプル 14	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	150	8	11	◎
サンプル 15	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	50	17	13	○
サンプル 16	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	30	36	15	○
(比較例)						
比較サンプル 3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	15	87	24	×

【0047】

表 4 から光触媒膜の厚みは 30 nm 以上とするのが好ましく、さらに 50 nm 以上とするのがさらに好ましいことがわかった。一方厚みが 15 nm であると光触媒機能はほとんど得られなかった。

【0048】

## 実施例 5

アルカリ溶出防止膜として 2 0 n m の厚みの  $\text{SiO}_2$  膜を、石英ガラスをターゲットとする高周波スパッタリング法より被覆し、その後下地層と光触媒膜を実施例 1 と同じ方法でアルカリ溶出防止膜の上に積層被覆してサンプル 1 7 を作製した。また、光触媒膜の上に 1 0 n m の厚みの  $\text{SiO}_2$  の親水性の膜を積層被覆してサンプル 1 8 を作製した。これらの膜の試験結果を表 5 に示す。サンプル 1 8 はトリオレイン分解試験で測定した光触媒活性は少し低下したが、表面の親水性が改善された。アルカリ溶出防止膜を設けたサンプル 1 7 は、サンプル 1 とトリオレイン分解活性と水の接触角（親水性）についてはほぼ同じレベルであった。

【0 0 4 9】

【表 5】

サンプル	アルカリ溶出防止膜	下地層	光触媒膜	親水性の膜	トリオレイン分解活性 (残留率%)	水の接触角 (度)	汚れ防止性能
(実施例)							
サンプル 17	$\text{SiO}_2$ (20)	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (50)	$\text{TiO}_2$ (250)		0	9	◎
サンプル 18	$\text{SiO}_2$ (20)	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (50)	$\text{TiO}_2$ (250)	$\text{SiO}_2$ (10)	14	7	◎

注 1 : ( ) 内の数値は厚み (n m) を示す。

【0 0 5 0】

#### 実施例 6

加熱したソーダライムシリカ組成のガラス板上に、ジブチル錫ジクロライドを出発原料とする CVD 法（化学気相析出法）により下地層として 6 0 0 n m の厚みの酸化錫膜を被覆し、その被膜の上に 6 0 n m の厚みの酸化チタンの光触媒膜をチタンテトライソプロポキシドを含む塗布液を用いるソルゲル法で被覆してサ

ンプル19を作製した。塗布液は、チタンテトライソプロポキシド0.032モルをアセチルアセトン0.064モルでキレート化し、エタノール93mlに酢酸0.004モルを加えて作製した。この塗布液の中にガラス板を漬けて引き上げた（引き上げ速度9.0mm/秒）後、500℃、30分間焼成して酸化チタン膜を被覆した。サンプル19の光触媒活性を種々の酸化反応および還元反応により評価した結果を表6に示す。また、得られたサンプル19の酸化チタン膜はアナターゼ結晶を含み、アナターゼ結晶の(101)面の回折ピーク強度は12.6と、比較サンプル4(13.2)とほぼ同じレベルであった。

【表6】

	サンプル19	比較サンプル4
1) ギ酸の光酸化分解反応速度 ( $10^{-6}$ モル/時)	4.1	1.3
2) 1,3,5,7-テトラフルオロヘプタリン単分子膜の光酸化分解速度(degree/分)	1.7	0.6
3) オレイン酸の酸化分解率(%) (光照射時間: 168時間)	70.6	34.7
4) アセトアルデヒド酸化分解速度(ppm/時)	43.4	29.2
5) Ag光還元析出速度 ( $10^{-7}$ モル/時)	0.83	1.4
6) ビス(2-ジピリジル)ジスルフィドの 2-メチルピリジンへの光還元速度 ( $10^{-4}$ モル/時)	0.71	1.1
7) 酸化チタン膜の結晶	アナターゼ	アナターゼ
8) アナターゼ結晶の(101)面強度(任意単位)	12.6	13.2±0.6

【0051】

## 比較例4

酸化錫の下地層を設けなかったことおよびガラス板を石英ガラス板に変更したことを除いて、実施例6と全く同じようにして酸化チタンの光触媒膜を石英ガラス板の上に被覆した比較サンプル4を作製した。得られた膜の試験結果を表6に

示す。得られた比較サンプル4の酸化チタン膜はやはりアナターゼ結晶を含み、結晶性はわずかに良かった。膜は一部非結晶で一部結晶化している状態であると考えられた。

#### 【0052】

下地層を設けたサンプル19の光触媒膜は、比較サンプル4の光触媒膜に比較して、1)～4)の酸化反応に関係する反応速度は大きく、一方5)および6)の還元反応に関係する反応速度はむしろ小さくなっていた。有機質の付着汚れなどに対する汚れ防止性を大きくするためには、酸化分解反応を大きくすることが重要であり、本発明はこのような観点から優れた汚れ防止性を具備していることがわかった。

#### 【0053】

##### 実施例7

ソーダライムシリカガラス板上に、ゾルゲル法でアルカリ溶出防止膜としての二酸化珪素膜と下地層としての二酸化錫膜と光触媒膜としての酸化チタン膜を被覆した3層構成のサンプル20を作製した。得られた光触媒膜のアシッドブルー9の酸化分解反応に対する触媒活性の試験結果を表7に示す。

#### 【0054】

また、ソーダライムシリカガラス板上に、ゾルゲル法でアルカリ溶出膜としての二酸化珪素膜と下地層としての酸化ジルコニウム膜と光触媒膜としての酸化チタン膜を被覆した3層膜構成のサンプル21を作製した。同様の方法により測定した光触媒膜の試験結果を表7に示した。サンプル20の作製の詳細は下記の通りである。

- ・二酸化珪素膜は、テトラエトキシシランを出発原料とする塗布液をスピンコート法で塗布(1500rpm)し、320℃5分間で予備乾燥し、その後500℃、1時間の焼成を行った。
- ・酸化錫は、塩化第二錫水和物2.79gに対してアセチルアセトン1.59g、エチルセロソルブ25.62gの割合で加えて塗布液として、スピンコート法(1500rpm)で塗布し、320℃5分間乾燥した。
- ・酸化チタン膜は、チタンイソプロポキシド10.68gにアセチルアセトン7

・ 53 g、エチルセロソルブ 41.79 g の割合加えて塗布液とし、スピンコート法でこの塗布液を、320℃で乾燥した酸化錫膜の表面に塗布し320℃5分間で予備乾燥をし、その後620℃、6分間で焼成した。

【0055】

また、サンプル 21 のアルカリ溶出防止膜及び酸化チタン膜は、サンプル 20 と同じ方法で被覆した。

・ 酸化ジルコニウム膜は、ジルコニウムテトラブトキシド 7.47 g に対してアセト酢酸エチル 5.07 g、エチルセロソルブ 47.46 g の割合で加えて塗布液とし、320℃5分間乾燥した。

【0056】

汚れ防止性に寄与すると考えられる酸化反応に対する触媒活性を評価するために用いた、ポリビニルアルコール中に有機色素であるアシッドブルー 9 を分散した試験液は、光触媒膜の表面にスピンコートで塗布し、 $3 \text{ mW/cm}^2$  のブラックライトで 10 分間照射した。そして照射前後の吸光度差から、アシッドブルー 9 の酸化分解速度を測定した。

【0057】

比較例 5

実施例 7 のサンプル 20 とは、下地層を設けなかったことの他は全く同じようにして比較サンプル 5 を作製した。実施例 7 と同じようにして方法で、得られた膜を試験した結果を表 7 に示す。表 7 に示すサンプルは、X 線回折測定ではすべてアナターゼ結晶のピークが観測された。この X 線回折パターンはブロードな中にアナターゼ結晶のピークが認められるもので、完全には結晶化していないことがわかった。また、サンプル相互間の差は認められなかった。

【0058】

【表 7】

=====				
サ ン プ ル	アルカリ溶出 防止膜	下地層	光触媒膜	アシッドブルー 9 分解速度 (相対値)
-----				

## (実施例)

サンプ <sup>o</sup> #20	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	7.06
	(100)	(60)	(90)	
サンプ <sup>o</sup> #21	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	7.42
	(100)	(60)	(90)	

## (比較例)

比較サンプ <sup>o</sup> #5	SiO <sub>2</sub>	—	TiO <sub>2</sub>	4.11
	(100)		(90)	

=====

注1: ( ) 内の数値は厚み (nm) を示す。

注2: 相対値は表8の比較サンプル6を1.00とした相対値である。

## 【0059】

表7から分解速度は、下地層を設けることにより大きくなっていた。すなわち下地層をガラス板と光触媒膜との間に設けることにより光触媒活性が向上することがわかった。

## 【0060】

## 実施例8

ソーダライムシリカガラス板にゾルゲル法でアルカリ溶出防止膜としての二酸化珪素膜を被覆し、その上にゾルゲル法で下地層としての酸化錫膜を被覆し、さらにその上にゾルゲル法で光触媒膜としての二酸化珪素をマトリックスとする膜の中に二酸化チタンの微粒子を分散した膜を被覆して、3層膜構成のサンプル22を作製した。

## 【0061】

また、サンプル22とは、下地層を酸化ジルコニウム膜とした以外は同じようにして3層膜構成のサンプル23を作製した。さらにサンプル22とは、下地層を酸化ニオブ膜とした以外は同じようにして3層膜構成のサンプル24を作製した。

## 【0062】

酸化珪素膜、酸化ジルコニウム膜、酸化ジルコニウム膜については、実施例7

と同じ方法により被覆した。酸化ニオブ膜は、技研科学（株）製の商品名G I P - N b O 4 - 1 コーティング液をスピコート法で塗布し 320℃ 5 分間乾燥して被覆した。

【0063】

光触媒膜は、石原産業（株）製の光触媒用コーティング液商品名S T - K O 3（重量比でS i O<sub>2</sub> : T i O<sub>2</sub> = 50 : 50）に6gに対して、エチルセロソルブを9gの割合で混合した塗布液をスピコート法で塗布し、320℃ 5 分間の予備焼成の後、620℃ 6 分間焼成して被覆した。

【0064】

比較例 6

実施例 8 のサンプル 22 とは、下地層を設けなかった以外は同じようにして 2 層構成の比較サンプル 6 を作製した。得られた膜の試験結果を表 8 に示す。表 8 に示すサンプルは、X 線回折測定ではすべてアナターゼ結晶の明瞭な回折ピークが観測された。

【0065】

【表 8】

サンプ	アルカリ溶出防止膜	下地層	光触媒膜	アシッドブルー 9 分解速度 (相対値)
(実施例)				
サンプル 22	S i O <sub>2</sub> (100)	S n O <sub>2</sub> (60)	T i O <sub>2</sub> 粒子分散 (120)	7.67
サンプル 23	S i O <sub>2</sub> (100)	Z r O <sub>2</sub> (60)	T i O <sub>2</sub> 粒子分散 (120)	1.55
サンプル 24	S i O <sub>2</sub> (100)	N b <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (60)	T i O <sub>2</sub> 粒子分散 (120)	2.75

(比較例)

比較サンプル6	$\text{SiO}_2$	-	$\text{TiO}_2$ 粒子分散 $\text{SiO}_2$	1.00
	(100)		(120)	

注1: ( ) 内の数値は厚み (nm) を示す。

注2: 相対値は比較サンプル6を1.00とした相対値である。

#### 【0066】

表8から、光触媒膜を酸化チタン微粒子を透明な二酸化珪素の薄膜の中に分散させたものとしても、光触媒活性が向上することが認められた。

#### 【0067】

##### 【発明の効果】

本発明の物品は、基体表面に下地層としての第1のn型半導体膜と下地層の上にn型半導体である光触媒膜を積層した積層体とし、かつ下地層の第1のn型半導体膜のエネルギーバンドギャップを光触媒膜のエネルギーバンドギャップより大きい膜で構成したので、光触媒膜の表面近傍に正孔が移動し易く、これにより光触媒膜の内部で電子と正孔が再結合することが抑制される。光触媒活性に寄与しない再結合が抑制されるので、効果的に光触媒機能が付与されている。

#### 【0068】

また、光触媒膜を酸化チタンの酸化物半導体膜とし、下地層を酸化ニオブ、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化亜鉛および酸化ジルコニウムからなる金属酸化物群から選ばれた少なくとも1種の酸化物半導体膜とすることにより、効果的に光触媒活性を有する物品とすることができる。

#### 【0069】

また、下地層の厚みを5nm以上とし、光触媒膜の厚みを30nm~2000nmとすることにより、効果的に光触媒活性を有する物品とすることができる。

#### 【0070】

また、基体を透明なシリケートガラス板とし、ガラス板と下地層の間に、シリケートガラス中に含有するアルカリ成分が光触媒膜中に拡散するのを防止するためのアルカリ拡散防止膜を設ければ、光触媒膜を高温に加熱して形成するとき、とりわけ効果的に光触媒活性を付与することができる。



【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の光触媒活性を有する物品の一実施例の断面図である。

【図 2】

本発明の下地層と酸化チタンの光触媒膜の積層構造が有するエネルギーバンド構造を説明する図である。

【図 3】

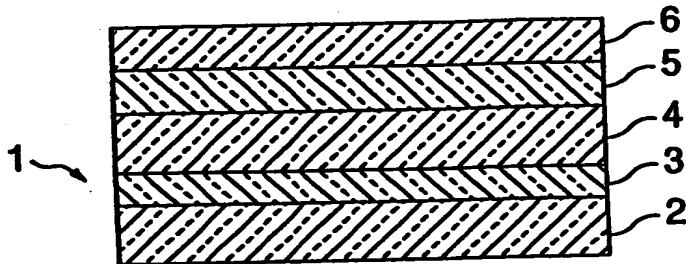
従来技術の酸化チタン単層の光触媒膜を基体の表面に被覆したときの表面近傍のエネルギーバンド構造を示す図である。

【符号の説明】

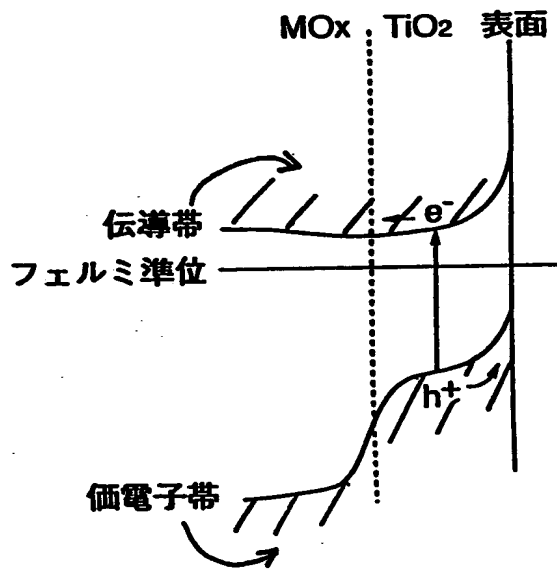
- 1 : 本発明の物品
- 2 : ガラス板
- 3 : 二酸化珪素のアルカリ溶出防止膜
- 4 : 下地層
- 5 : 酸化チタンの光触媒膜
- 6 : 親水性の膜

【書類名】 図面

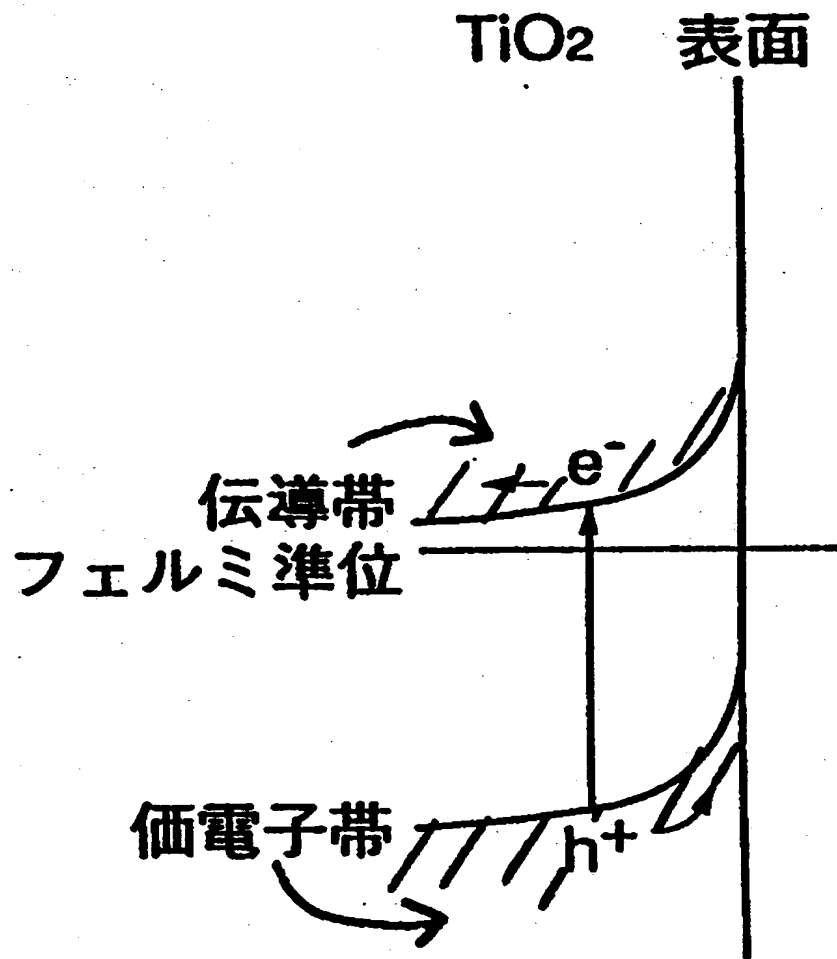
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

光触媒活性を有する酸化チタン膜は、電荷分離した電子と正孔が膜中で再結合してしまい、光触媒活性に寄与する膜表面の正孔を数多く生成させることが困難であるという課題があった。そのため触媒活性を効果的に高めることができない課題があった。

【解決手段】

ガラス板表面に光触媒膜の下地層として 50 nm の厚みの第 1 の n 型半導体膜である酸化ニオブ膜を被覆し、下地層の上に 250 nm の厚みの酸化チタンの光触媒膜を被覆して表面が光触媒活性を有する物品とする。両被膜はスパッタリングで被覆することができる。下地層となる第 1 の n 型半導体膜を、そのエネルギーバンドギャップが酸化チタンのエネルギーバンドギャップよりも大きくなるように選ぶ。これにより、より多くの数の正孔を膜表面近傍に生起させる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第222548号
受付番号	59900758750
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 8月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 8月 5日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
氏 名 日本板硝子株式会社